

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-162874 A

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-162874

Int. Cl. ⁴ :	D 06 M 15/00 A 61 F 13/18 B 32 B 5/02 B 32 B 27/08 27/12 D 06 M 15/55 21/04 H 01 B 7/28 //C 09 K 3/12 3/18
Sequence Nos. for Office Use:	7438-4L C-6737-4C Z-7016-4F 6762-4F 6762-4F 7438-4L 8521-4L E-7364-5E 6926-4H 6958-4H
Filing No.:	Sho 62[1987]-316031
Filing Date:	December 16, 1987
Publication Date:	June 27, 1989
No. of Inventions:	1 (Total of 9 pages)
Examination Request:	Not filed

METHOD FOR MANUFACTURING WATER-ABSORBING COMPOSITE

Inventors:	Katsuji Ohira Kawasaki Resin Laboratory, Showa Denko K.K. 3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken
------------	--

Toyoaki Tanaka
Kawasaki Resin Laboratory, Showa
Denko K.K.
3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken

Masamichi Nakashima
Kawasaki Resin Laboratory, Showa
Denko K.K.
3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken

Yoshisuke Kamei
Kawasaki Resin Laboratory, Showa
Denko K.K.
3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken

Applicant:

Showa Denko K.K.
2-10-12 Shibadaimon, Minato-ku,
Tokyo

Agent:

Shigehira Yamashita, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A method for manufacturing a water-absorbing composite characterized by the fact that it is constituted by a tape-shaped laminate, or an untwisted yarn or composite fiber body obtained by splitting the laminate, which is composed of at least one layer of a high melting point synthetic resin and at least one layer of a low melting point synthetic resin and in which said low melting point synthetic resin layer is exposed on at least one surface; that the tape-shaped laminate, or the above-mentioned by twisted yarn or composite fiber body, in which a water-soluble resin powder is fused to the outer surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface, is contacted with an aqueous solution, mainly composed of crosslinking agent, foaming agent, and water, in a foamed state; that the water-soluble resin is then crosslinked and dried.

2. The method for manufacturing a water-absorbing composite of Claim 1, wherein the foaming magnitude of the above-mentioned aqueous solution mainly composed of crosslinking agent, foaming agent, and water, is 5-18 times.

3. The method for manufacturing a water-absorbing composite of Claim 1 or 2, wherein the above-mentioned foaming agent is an anionic or nonionic surfactant.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to a method for manufacturing a water-absorbing composite composed of a thermoplastic synthetic resin. Furthermore, in terms of usages, it pertains to a method for manufacturing water-absorbing composites being used as waterproof coating materials such as for telecommunication cable and optical fiber communication cable, water retaining sheets for agriculture and horticulture, various kinds of water stopping materials for engineering work and construction, dehydrators for industries, sanitary materials, medical materials, etc.

Prior art

Waterproof coating materials utilizing a water-absorbing or moisture-absorbing material have been used in many fields up to now.

For example, in a so-called conductive cable such as telecommunication cable or optical fiber communication cable, since the permeation of water and moisture from the outside is absolutely not allowed, a minute waterproof coating is applied in particular to the part where cables are connected to each other.

In this waterproof coating, a water-absorbing material and a moisture-absorbing material are further wound on the outer surface of a waterproof coating material applied to the contact part, and a waterproof material such as rubber is coated on it. Moisture penetrating through the waterproof material of the outermost surface into the coating layer is absorbed by the above-mentioned water-absorbing material and moisture-absorbing material, so that it does not reach the cable.

As the water-absorbing material and the moisture-absorbing material being used here, there are polyethylene glycol-impregnated polypropylene split fiber, diethylene glycol-impregnated paper, etc.

However, since these water-absorbing and moisture-absorbing materials were wettable, their handling was complicated, and since fluid was a constitutional element, coating reproducibility was very difficult.

On the other hand, the surface of a untwisted monolayer polyolefin fiber yarn can be put in a molten state, and a fine powder of a high-molecular-weight water-absorbing agent such as crosslinked soda polyacrylate or acrylic acid-vinyl acetate copolymer is spread on it and fused, so that a water-absorbing or moisture-absorbing material is obtained.

However, in this water-absorbing material and moisture-absorbing material, stretched fibers lose their stretch capacity from melting and cannot stand the tensile stress during cable handling, so that not only is damage easily caused, but also there are problems with the amount of high-molecular-weight water-absorbing agent that is fused.

As a means to solve these problems, it is proposed that a powdered high-molecular-weight water-absorbing agent be added and kneaded with the resin during extrusion of polyolefin, and waterproof performance be given to the extruded film by applying a fiber splitting treatment after a stretching treatment. However, the high-molecular-weight water-absorbing agent is generally not heat resistant, and even at the melting temperature or lower of the polyolefin, if it is maintained there for a long time until extrusion, not only is the water absorptivity lowered, but also almost the entire high-molecular-weight water-absorbing agent is embedded into the resin after extrusion, so that the amount exposed on the surface is very slight. Thus, the waterproofing effect cannot be sufficiently realized.

Also, in another attempt, a water-soluble resin is fused to a fibrous material such as untwisted multilayer polyolefin yarn, contacted with an aqueous solution of a crosslinking agent, and dried, so that a water-absorbing material is obtained. However, high heat is required for drying, and a long time is also required.

Problem to be solved by the invention

The purpose of the present invention is to provide a manufacturing method for obtaining a water-absorbing composite which can be dried at low temperature in a short time, is easily manufactured and handled, has water absorptivity higher than that of conventional materials, and has favorable tensile strength, in a method that fuses a water-soluble resin to a fibrous material or tape-shaped laminate and crosslinks it.

Means to solve the problem

The method for manufacturing a water-absorbing composite is characterized by the fact that it is constituted by a tape-shaped laminate, or an untwisted yarn or composite fiber body obtained by splitting the laminate, which is composed of at least one layer of a high melting point synthetic resin and at least one layer of a low melting point synthetic resin and in which said low melting point synthetic resin layer is exposed on at least one surface; that the tape-shaped laminate, or the above-mentioned untwisted yarn or composite fiber body, in which a water-soluble resin powder is fused to the outer surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface is contacted with an aqueous solution, mainly composed of crosslinking agent, foaming agent, and water, in a foamed state; that the water-soluble resin is then crosslinked and dried.

Next, the manufacturing method of the present invention will be explained in further detail.

In the present invention, the base of the water-absorbing composite is a tape-shaped laminate which is composed of at least one layer each of a high melting point synthetic resin and of a low melting point synthetic resin and in which the low melting point synthetic resin layer is exposed on at least one surface, or [the base is] an untwisted yarn or composite fiber body obtained by splitting the laminate.

The tape-shaped laminate is at first a film-shaped laminate, obtained by coextruding a high melting point synthetic resin and a low melting point synthetic resin or obtained by laminating together the high melting point synthetic resin and the low melting point synthetic resin, that is slit to a narrow width after stretching or stretched after slitting it to a narrow width. Its size is preferably 500-10,000 denier, especially preferably 1,000-4,000.

Also, the untwisted yarn refers to a mesh shape or a complete fiber shape formed by splitting the tape-shaped laminate on splitting rolls, for instance. Its single yarn width is preferably 0.03-0.2 mm, more preferably 0.03-0.11 mm, and most preferably 0.03-0.07 mm. Figure 2 shows one example. A synthetic resin layer 1 with a high melting point is used as an intermediate layer, and a synthetic resin layer 2 with a low melting point is positioned on its outside.

As preferred examples of the film-shaped laminate being used in the manufacture of the tape-shaped laminate and the untwisted yarn, a high melting point synthetic resin layer/low melting point synthetic resin layer (hereinafter, abbreviated as high/low), a three-layer laminate of low/high/low, and a five-layer laminate of low/high/low/high/low can be mentioned.

Next, as the composite fiber body used as the base, a stretched side-by-side type composite fiber composed of a synthetic resin component with a high melting point and a synthetic resin component with a low melting point, and a stretched sheath-core type composite fiber composed of a sheath of a low melting point synthetic resin and a core of a high melting point synthetic resin, can be mentioned. The size of composite fiber body is preferably 10-60 denier.

The number of layers in the tape-shaped laminate, untwisted yarn, and composite fiber body is not particularly limited, but it is preferable to constitute the inner layer with the high melting point synthetic resin and the outer layer with the low melting point synthetic resin. A larger difference in the melting point between the high melting point synthetic resin and the low melting point synthetic resin is preferable. In general, 10°C or higher is preferable. However, the difference of the melting point may also be slight in synthetic resins in which melting begins abruptly at the melting point.

In general, the high melting point synthetic resin is selected from thermoplastic synthetic resins such as crystalline polypropylene, high-density polyethylene, polyester, nylon 6, and nylon 66.

Also, as the low melting point synthetic resin, a low melting point thermoplastic resin with favorable adhesion to the high melting point synthetic resin is used. As examples, polyolefin such as low-density polyethylene, straight-chain low-density polyethylene, and high-density polyethylene; ethylene-vinyl acetate copolymer; polyolefin (ER resin, in particular, a graft-modified product of a high-density polyethylene and a straight-chain low-density polyethylene is preferable, and the graft rate is preferably 0.3-0.36 wt%) such as low-density polyethylene, straight-chain low-density polyethylene, high-density polyethylene, and polypropylene graft-modified by an unsaturated carboxylic acid or its anhydride, such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, maleic anhydride, and itaconic anhydride; ethylene-acrylate or methacrylate copolymer such as ethylene-maleic anhydride/methyl methacrylate ternary copolymer (ET resin), ethylene-acrylic acid copolymer (EAA resin), and ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA resin); thermoplastic resin (that is, ionomer resin) in which an ethylene-methacrylic acid copolymer is partially neutralized with a metal such as sodium or zinc can be mentioned.

Among these low melting point synthetic resins, in particular, use of a low melting point thermoplastic resin having a carbonyl group or carboxyl group is preferable. If such a low melting point thermoplastic resin is used, when a water-soluble resin, which will be mentioned later, is crosslinked, a crosslinking agent is reacted with the water-soluble resin and reacted with the above-mentioned functional group of the low melting point synthetic resin, so that bonding of the crosslinked product of the water-soluble resin and the low melting point synthetic resin is further strengthened, so that the crosslinked product is prevented from separating.

Detailed preferred combination examples of the high melting point synthetic resin and the low melting point synthetic resin are as follows.

A combination of a crystalline polypropylene and an acid graft-modified straight-chain low-density polyethylene; a combination of a crystalline polypropylene and an acid graft-modified high-density polyethylene; a combination of a crystalline polypropylene and an ethylene-maleic anhydride/methyl methacrylate ternary copolymer; and a combination of a crystalline polypropylene and an ionomer resin.

In the present invention, first, the water-soluble resin powder is fused to the outer surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface of the tape-shaped laminate or the untwisted yarn or composite fiber body.

In fusing the water-soluble resin powder to the low melting point synthetic resin layer, for example, a method that heats the tape-shaped laminate or the untwisted yarn or composite fiber

body up to the vicinity of the melting point of the low melting point synthetic resin, contacts the water-soluble resin powder with the heated tape-shaped laminate or the untwisted fiber yarn or composite fiber body, and fuses said water-soluble resin powder to the outer surface of the low melting point synthetic resin layer being exposed at the surface; a method that heats the tape-shaped laminate or the untwisted yarn or composite fiber body up to the vicinity of the melting point of the low melting point synthetic resin and exposes the water-soluble resin powder to the surface of the heated tape-shaped laminate or the untwisted yarn or composite fiber body by using a charge coater; and a method that attaches the water-soluble resin powder to the tape-shaped laminate or the untwisted yarn or composite fiber by the charge coater, heats said tape-shaped laminate or untwisted yarn or composite fiber body to the vicinity of the melting point of the low melting point synthetic resin exposed at the surface, and fuses the water-soluble resin powder to the outer surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface, etc., can be mentioned.

The water-soluble resin powder used in the present invention is a water-soluble high-molecular-weight powder having a carboxyl group, sulfonic acid group, or their salts; as detailed examples of this, polyacrylic acid and its copolymer, polyacrylate, polyacrylamide-partially hydrolyzed product, polystyrenesulfonic acid, polyacrylamidepropanesulfonic acid and its copolymer, etc., can be mentioned. It is preferable for the average particle diameter of the water-soluble resin powder to be small so that the low melting point synthetic resin layer exposed of the outer surface of the tape-shaped laminate, untwisted yarn, and composite fiber body is as densely coated as possible. In general, its average particle diameter is 10-500 μm , preferably 10-300 μm , and more preferably 10-50 μm . If the average particle diameter exceeds 500 μm , the water-soluble resin cannot form a dense coating, and the hand of the surface of the water-absorbing composite obtained deteriorates.

Also, for a water-soluble resin with an average particle diameter of less than 10 μm , manufacture and handling are difficult, and the cost is also high.

The amount of water-soluble resin being attached or fused is preferably 10-60 wt% of the weight of the unattached tape-shaped laminate, untwisted yarn, or composite fiber body. If the amount being attached or fused is less than 10 wt%, sufficient water absorptivity cannot be obtained, and if the amount is more than 60 wt%, not only is the surface hand poor, but also the water-soluble resin can be separated by rubbing.

As mentioned above, in attaching or fusing the water-soluble resin, the tape-shaped laminate, untwisted yarn, or composite fiber body is heated up to the vicinity of the melting point of the low melting point synthetic resin; however, the high melting point synthetic resin, which is the other constitutional component, is largely unchanged, even by heating. Thus, the tape-shaped

laminate, untwisted yarn, or composite fiber body maintain good tensile strength as is without losing orientation due to stretching.

In the next step, crosslinking treatment is performed by placing the water-soluble resin, which is fixed to the tape-shaped laminate, untwisted fibers or composite fibers, in contact with the foam of the aqueous solution mainly made of a crosslinking agent, a foaming agent and water.

The crosslinking agent used in the present invention has two or more functional groups that can react with the carboxyl group, sulfonic acid group, or their salts, of the above-mentioned water-soluble resin, and any substance can be used as long as it has water solubility.

As representative examples of such crosslinking agents, polyfunctional epoxy compounds such as sorbitol polyglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, ethylene glycol diglycidyl ether, and polyethylene glycol diglycidyl ether can be mentioned.

Also, substances having water solubility are used as the foaming agent. As representative examples, anionic surfactants such as aliphatic alkyl sulfate and alkylaryl sulfonate and nonionic surfactants such as lower alkyl (1-4 carbons) or phenyl ether of polypropylene glycol or propylene glycol, alkylphenol group, primary or secondary long-chain alcohol sulfate, cellulose ether, alcohol ether, and aliphatic diethanolamide group can be mentioned.

In order to facilitate the reaction with the carboxyl group, sulfonic acid group, or their salts, of the water-soluble resin and to make the crosslinking density uniform, the above-mentioned crosslinking agent and foaming agent are used as an aqueous solution as will be described later, preferably as a dilute aqueous solution. The ratio of water, crosslinking agent, and foaming agent of the aqueous solution is preferably the crosslinking agent at 0.005-2 parts by weight and the foaming agent at 0.1-5 parts by weight to the water at 100 parts by weight.

It is necessary for the above-mentioned foaming agent and crosslinking agent to be used as an aqueous solution and to form these foams. The amount of crosslinking agent used is preferably 0.01-2 wt% of the weight of the above-mentioned fused water-soluble resin. If the amount used is less than 0.01 wt%, the degree of crosslinking of the water-soluble resin is low, sufficient water absorptivity cannot be obtained, and the crosslinking agent dissolves in water. Also, if the amount used is more than 2 wt%, the degree of crosslinking is too high, so that the absorptivity is insufficient.

Also, the amount of foaming agent is preferably 0.25-2 wt% of the weight of the above-mentioned fused water-soluble resin. If the amount used is less than 0.25 wt%, foaming is unstable, and the crosslinking density is nonuniform. Also, if the amount used is more than 2 wt%, foaming is excessive, the amount of crosslinking agent added for the water-soluble resin

is reduced, and the degree of crosslinking is lowered, so that sufficient water absorptivity cannot be obtained and the [foaming agent] dissolves in water.

Also, in the aqueous solution foams composed of the two components of foaming agent and crosslinking agent, since the water-absorbing composite obtained by contact with the above-mentioned fused water-soluble resin is sometimes hardened, a small amount of softening agent, such as glycerin, for instance, may also be added to the above-mentioned aqueous solution, if necessary. The amount of said softening agent added is preferably in a range of 0.01-2 wt% of the weight of the above-mentioned fused water-soluble resin.

In the present invention, foams are formed from the aqueous solution having the above-mentioned foaming agent, crosslinking agent, and water as essential components, are contacted with the above-mentioned fused water-soluble resin, and are crosslinked.

The reason why foams are used instead of the above-mentioned aqueous solution is that the drying temperature must be high in the drying process at a latter stage if the aqueous solution is used, which is not favorable from a cost standpoint, while low-temperature drying is possible if foams are used, so that not only can the cost be reduced, but also shape change of the untwisted yarns is kept low, thereby retaining the hand.

As methods for forming the foams from the above-mentioned aqueous solution, an open system such as horizontal padder, knife coating method, doctor roll method, Questar [transliteration] method, Monfort [transliteration] method, and Mitter [transliteration] method and a closed system such as FFT method, rotary screen method and print near [transliteration] method can be mentioned. The latter closed system, in which the foams are formed without contact with the air, is preferable in terms of foam stability. In particular, the FFT method, which is a high-speed stirring method using a foaming machine while blocking air entry into the above-mentioned aqueous solution is preferable. Also, though determination of the foaming magnitude is related to the concentration of the foaming agent, the amount of aqueous solution and the amount of air blown in are primary factors.

Since the kind of tape-shaped laminate, untwisted yarn, and composite fiber body and the transport rate vary, the foaming magnitude of the foams obtained from the above-mentioned aqueous solution is not uniformly determined. However, it is generally 5-18 times, preferably 8-13 times. The reason for this is that if the foaming magnitude is less than 5 times, since the moisture level is increased, not only is a long time required for drying, but also the degree of crosslinking is increased, so that the water absorptivity is reduced. Also, if the foaming magnitude is more than 18 times, the concentration of the crosslinking agent is reduced, so that the degree of crosslinking is lowered, which is not desirable. The tape-shaped laminate, untwisted yarns, or composite fiber body to which the water-soluble resin is fused are contacted with the above-mentioned foams and dried.

When the above-mentioned water-soluble resin is contacted with the above-mentioned foams, the functional group of the crosslinking agent in the foams reacts with the carboxyl group, sulfonic acid group, or their salts, of the water-soluble resin, and a crosslinked product of the water-soluble resin is formed on the tape-shaped laminate, untwisted yarn, or composite fiber body. The reaction is further accelerated by the drying treatment.

At that time, if the low melting point synthetic resin having a carbonyl group or carboxyl group is used, the reaction of these groups and the functional group of the crosslinking agent is caused simultaneously.

Figure 3 shows an example of the untwisted yarn to which the crosslinked product is fused, and a crosslinked product 3 is attached to the surface of a low melting point synthetic resin 2.

Also, the temperature of the drying treatment depends on the kind of tape-shaped laminate, untwisted yarn, or composite fiber body being used, the kind and amount of water-soluble resin being attached, the foaming magnitude, the amount of crosslinking agent being added, etc.; however, considering the characteristic values of the water-absorbing composite to be obtained, a temperature lower than 120°C is preferable. Also, the drying time is not uniformly determined due to temperature, etc.; however, since the amount of moisture becoming attached is small, about 1-10 min, preferably about 2-6 min is sufficient. Also, a batch-type drying method can be adopted as the drying treatment, as well as a continuous drying method.

The water-absorbing composite obtained by means of the above processes can be applied to the manufacture of an unwoven fabric, for instance.

First, the untwisted yarn is manufactured from the tape-shaped laminate, to which the crosslinked product is fused, by splitting rolls. The untwisted yarn and the composite fiber body to which the crosslinked product is fused are changed to short fibers by combing rolls. The short fibers are drawn to and deposited on a screen net by vacuum, so that a web is formed. If the web is thermally pressed through hot rolls, a sheet-shaped unwoven fabric is obtained.

This unwoven fabric has high water absorptivity and elasticity and is suitable for water retaining sheets for agriculture and horticulture, dehydrators for engineering work and industries, sanitary materials, and other materials.

Application examples

Next, the present invention will be explained in further detail using application examples and comparative examples.

Also, in the measurement of the water absorption magnitude of the water-absorbing composite obtained, 1 g of water-absorbing composite was dipped for 5 min in 150 mL of

distilled water, poured on a wire net with a mesh of 2 mm and a JK wiper 150-S (tissue). Then, water was drained for 10 min, and the amount of water discharged was calculated by the following equation.

$$\text{Water absorption magnitude} = \frac{\text{initial amount of water (cc)} - \text{amount of water discharged (cc)}}{\text{sample weight (g)}}$$

Application Example 1

A three-layer blown film was manufactured with the following composition and method, and the film was slit, stretched by hot rolls, and split by splitting rolls, so that untwisted yarns were obtained.

Outermost layer

Screw diameter	40 mm ϕ
Cylinder temperature	C ₁ : 170°C
	C ₂ : 190°C
	C ₃ : 200°C

L-LDPE (straight-chain low-density polyethylene, with a density of 0.920 g/cm³, a MFR of 3.0 g/10 min, and a melting point of 120°C) base ER resin (a maleic anhydride graft rate of 0.35 wt% and a melting point of 122°C) was melt-extruded.

Intermediate layer

Screw diameter	65 mm ϕ
Cylinder temperature	C ₁ : 180°C
	C ₂ : 200°C
	C ₃ : 210°C

PP (crystalline polypropylene, with a density of 0.90 g/cm³, a MFR of 3.0 g/10 min, and a melting point of 160°C) was melt-extruded.

Innermost layer

Screw diameter	40 mm ϕ
----------------	--------------

The other conditions were the same as those of the outermost layer.

The three-layer blown film with a thickness of ER resin layer (20 μ m)/PP layer (10 μ m)/ER resin layer (20 μ m) was drawn at a die lip of 1.2 mm and a drawing rate of 31.5 m/min, and the film was slit at a tape width of 40 mm, stretched at a stretch roll temperature of 103°C and a stretch magnitude of 5 times in the vertical direction, and untwisted at a split width of 0.07 mm by the splitting rolls (3012 denier). The untwisted yarns had 3012 denier.

A water-soluble resin powder was attached to the untwisted yarns and crosslinked by using an apparatus shown in Figure 1.

In other words, an untwisted yarn 4 was sent to a charge coater (electrostatic powder coater, made by Nippon Lansbug [transliteration] K.K., 721AP unit) 5. The charge coater 5 consists of a footing [transliteration] tank 6, a coating gun 8 for uniformly spraying a water-soluble resin powder 7, and a storage tank 9 for the water-soluble resin powder 7. In this application example, a soda polyacrylate powder with an average particle diameter of about 50 μm was used as the water-soluble resin powder 7.

The charge coater 5 was operated at a gun generating voltage of 70 kV and using 10 Nm^3/h of air, and the soda polyacrylate powder was sprayed by the coating gun 8 on the untwisted yarn 4 where it attached itself. The amount attached was 45 wt% of the weight of the untwisted yarn. Also, the running speed of the untwisted yarn 4 was 3 m/min. In the operation, the soda polyacrylate powder attached itself to the surface of the ER resin layer of the untwisted yarn 4 (because the powder itself was charged).

An untwisted yarn 4' to which the above-mentioned soda polyacrylate powder was attached was sent via a roll 10 to a heater 11 with a heated air temperature of 130°C. This operation put the surface of the ER resin layer in a molten state, and the soda polyacrylate powder became strongly attached to the ER resin layer surface.

Next, an untwisted yarn 4'' to which the soda polyacrylate powder was fused was sent to a foam working machine (made by Gaston County Co., FFT machine) 12. The foam working machine 12 sent a mixed aqueous solution 13 of crosslinking agent, foaming agent, softening agent, and water to a foaming machine 15 via a liquid feed pump 14 and sent air to the foaming machine 15 via a compressor 16. Foam 17 was discharged from the foaming machine 15 through a hose 18 onto a wrapper-shaped tool 19.

The above-mentioned mixed aqueous solution was prepared by mixing water at 100 parts by weight, ethylene glycol diglycidyl ether (crosslinking agent, Dinercol [transliteration] EX-313) at 0.01 part by weight, foaming agent (nonionic surfactant, Meiformer [transliteration] F210, made by Meisei Chemical Works, Ltd.) at 0.5 part by weight, and glycerin at 0.1 part by weight. Also, as the operating conditions of the foam working machine 12, the rate of rotation of the foaming machine 15 was 900 rpm, the amount of liquid fed was 75 g/min, the amount of air was 1.0 L/min, and the foaming magnitude was 11.6 times.

The soda polyacrylate powder on the ER resin layer made contact with the foam 17 in the foam working machine 12, and the crosslinking treatment was started. An untwisted yarn 4''' in this condition was sent to a dryer 20 operating at a temperature of 120°C, and the untwisted yarn 4''' was guided along a zigzag path by guide rolls 21, dried during a passage time of 3 min in the dryer, and finally wound on a bobbin 22.

The characteristics of the water-absorbing composition obtained are shown in Table I.

Application Example 2

The three-layer blown film (ER resin layer 20 μm /PP layer 10 μm /ER resin layer 20 μm) obtained in Application Example 1 was made into a tape with a width of 40 mm by slitting, and the tape was stretched five times in the vertical direction at a stretch roll temperature of 103°C, so that a tape of 3012 denier was obtained. This tape was untwisted at a split width of 0.07 mm by slit rolls. The untwisted yarns had 3012 denier. Next, the untwisted yarn was operated on by a crimper machine (made by Osaka Kiko Co., Ltd., OKK Turbo DC crimper) and operated at a speed of 12 m/min and a pressure of 0.4 kg/cm, so that crimped-untwisted yarns with 13 crimps/inch were obtained. The untwisted yarn was sent to the charge coater 5 in similar fashion to Application Example 1, and soda polyacrylate powder was attached to the ER resin layer (amount attached: 40 wt%) and then foamed and dried in similar fashion to Application Example 1. The water-absorbing composite obtained had excellent hand, and its characteristic values are shown in Table 1.

Application Example 3

Similar to Application Example 1, except for changing, for foam working machine 12, the amount of air to 0.8 L/min, the amount of liquid fed to 150 g/min, and the foaming magnitude to 8 times, while changing the drying time of the final process to 5 min. The characteristic values of the water-absorbing composite obtained are shown in Table 1..

Comparative Example 1

Similar to Application Example 1, except the foam working machine was not used, an untwisted yarn to which soda polyacrylate was fused was doped in a nonfoamed mixed aqueous solution to crosslink the above-mentioned fused soda polyacrylate, and the yarn was dried at 120°C for 60 min, to obtain a water-absorbing composite. Its characteristics are shown in Table 1.

Also, when drying was performed at 120°C for 3 min, moisture remained in the water-absorbing composite obtained, and the surface was sticky.

Table 1

// Insert Table I //

* Amount of soda polyacrylate attached

** Amount of nonionic surfactant added

*** Amount of ethylene glycol diglycidyl ether added

Key:	1	Application Example
	2	Item
	3	Crimping
	4	Charge coater
	5	Gun generating voltage (kV)
	6	Amount of air (Nm ³ /h)
	7	Heating fusion temperature (°C)
	8	Amount of PAS* fused (wt%)
	9	Aqueous solution (part)
	10	Foaming agent**
	11	Crosslinking agent EGDGE***
	12	Glycerin softening agent
	13	Water
	14	Foam working machine
	15	Amount of liquid fed (g/min)
	16	Amount of air (L/min)
	17	Rate of foaming machine rotation (rpm)
	18	Foaming magnitude (times)
	19	Dryer (temperature (°C)/h [sic; min])
	20	Water-absorbing composite fiber (denier)
	21	Water absorption magnitude (times)
	22	Comparative Example 1
	23	None
	24	Present
	25	min

Effect of the invention

As discussed above, the water-absorbing composite formed by the manufacturing method of the present invention had a water absorptivity superior to that of conventional materials and has a [higher] tensile strength. Also, its handling and manufacture are easy, and the waste of water-soluble resin during manufacture is small. Because a foam of the aqueous solution containing a crosslinking agent is used in the crosslinking treatment of the water-soluble resin, low-temperature drying in a short time is possible, so that the cost can be reduced.

Therefore, the water-absorbing composite of the present invention is useful for water retaining sheets for agriculture and horticulture, various kinds of water stopping materials for engineering work and construction, dehydrators for industries, sanitary materials, and other materials, beginning with waterproof coating materials for conductive cables.

Brief description of the figures

Figure 1 is a flow chart being adopted in an application example of the present invention. Figure 2 is a vertical section showing an example of a composite untwisted yarn. Figure 3 is a vertical section showing an example of the composite untwisted yarn obtained by the present invention.

- 1 High melting point synthetic resin layer
- 2 Low melting point synthetic resin layer
- 3 Crosslinked product
- 4 Untwisted yarn
- 5 Charge coater
- 7 Water-soluble resin powder
- 11 Heater
- 12 Foam working machine
- 13 Mixed aqueous solution
- 15 Foaming machine
- 20 Dryer

// Insert Figures 1-3 //

Figure 1

Figure 2

Figure 3

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-162874

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月27日

D 06 M 15/00
A 61 F 13/18
B 32 B 5/02

307

7438-4L
C-6737-4C
Z-7016-4F

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 吸水性複合体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-316031

⑯ 出 願 昭62(1987)12月16日

⑰ 発 明 者 大 平 克 次 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑱ 発 明 者 田 中 豊 秋 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 中 嶋 正 道 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑳ 発 明 者 亀 井 良 祐 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉒ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性複合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高融点合成樹脂の少なくとも一つの層と低融点合成樹脂の少なくとも一つの層とからなり、該低融点合成樹脂の層が少なくとも一部の表面に露出しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体で構成され、且つ表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に、水溶性樹脂粉末が融着しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体の前記水溶性樹脂に架橋剤と起泡剤と水を主成分とする水溶液を起泡状態で接触せしめて、水溶性樹脂を架橋処理し、さらに乾燥することを特徴とする吸水性複合体の製造方法。

(2) 前記架橋剤と起泡剤と水を主成分とする水溶液の発泡倍率が5～18倍である特許請求の範囲第(1)項記載の吸水性複合体の製造方法。

(3) 前記起泡剤がアニオン系およびノニオン系

の界面活性剤である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の吸水性複合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は主として熱可塑性合成樹脂から構成される吸水性複合体の製造方法に関し、さらに用途からみれば、特に電気通信ケーブル、光ファイバー通信ケーブル等の防水被覆材として、また園芸用保水シートや土木建築用の各種止水材、諸工業用脱水材、衛生材、医療材などの素材として用いられる吸水性複合体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

吸水性または吸湿性の材料を利用した防水性被覆材はこれまでも多くの分野で用いられている。

たとえば、電気通信ケーブルや光ファイバー通信ケーブル等のいわゆる伝導ケーブルでは、外部からの水分や湿気の侵入は絶対に許されないため、ケーブル相互の接続部分には特に綿密な防水被覆が施されている。

この防水被覆は、接続部分に施した防水性被覆

材の外表面にさらに吸水材および吸湿材を巻きつけ、その上にゴムなどの防水材を被覆したものである。この最外表面の防水材を通過して被覆層内に浸入した水分等は、上記の吸水材および吸湿材に吸収されて、ケーブルまで達することがないようにしてある。

ここに用いられる吸水材、吸湿材としては、ポリエチレングリコール含浸のポリプロピレン製割繊維、ジエチレングリコール含浸の紙などがある。

しかしながら、これらの吸水材、吸湿材は湿潤性を有することから取扱いが煩雑となり、また流体を構成要素としているために、被覆の再現性が頗る困難であるという問題点があった。

一方、単層のポリオレフィン製解線糸の表面を溶融状態にして、それにポリアクリル酸ソーダ架橋体やアクリル酸-酢酸ビニル共重合体などの高分子吸水剤の微粉末を振りかけ、融着せしめた吸水材や吸湿材の使用が試みられている。

しかし、この吸水材および吸湿材は、延伸加工処理した繊維が溶融により延伸効果を失ない、ケ

ーブル施設作業時の引張などの応力に耐えず、破損し易いばかりか、高分子吸水剤の融着量にも問題を有している。

これらの諸問題を解決するための手段として、ポリオレフィンの押出時に粉末状の高分子吸水剤を樹脂に添加混練し、押出成形されたフィルムに延伸処理後に割線処理を施して防水性を付与することが提案されたが、一般的に高分子吸水剤は熱に弱く、ポリオレフィンの番融温度以下であっても押出成形までの長い時間そのままの状態にあると、吸水能力の低下をきたすのみならず、押出成形されたのちの高分子吸水剤の殆どが樹脂中に埋没し、表面に露出する量はきわめて僅かとなるので、吸水効果を充分に発揮し得ない難点がある。

また、繊維質、たとえば多層のポリオレフィン製解線糸に水溶性樹脂を融着し、架橋剤の水溶液と接触させてから乾燥を行なう吸水材も試みられているが、その乾燥には高熱が必要であり、しかも長時間を要する難点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、繊維質またはテープ状積層体に水溶性樹脂を融着しこれを架橋処理する方法において、短時間の低温乾燥が可能であり、製造も取扱いも容易で従来よりも高い吸水性能を有し、且つ良好な引張強度も有する吸水性複合体を得るための製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の吸水性複合体の製造方法は、高融点合成樹脂の少なくとも一つの層と低融点合成樹脂の少なくとも一つの層とからなり、該低融点合成樹脂の層が少なくとも一部の表面に露出しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体で構成され、且つ表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に、水溶性樹脂粉末が融着しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体の前記水溶性樹脂に架橋剤と起泡剤と水を主成分とする水溶液を起泡状態で接触させて、水溶性樹脂を架橋処理し、さらに乾燥することを特徴とする。

以下、本発明の製造方法を、さらに詳しく説明する。

本発明で吸水性複合体の基体となるものは、高融点合成樹脂の少なくとも一つの層と低融点合成樹脂の少なくとも一つの層とからなり、且つ低融点合成樹脂の層が少なくとも一部の表面に露出しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体である。

テープ状積層体は、高融点合成樹脂と低融点合成樹脂を共押出ししてフィルム状積層体とするか、または高融点合成樹脂と低融点合成樹脂とからラミネーション法によりフィルム状積層体を得、次いで、フィルム状積層体を延伸したのち細幅にスリットするか、または細幅にスリットしたのち延伸して得られるテープ状のものであって、この太さは500～10,000デニール、特に1,000～4,000デニールのものが好ましい。

また、解線糸とはこのテープ状積層体をたとえばスプリットロールにかけて割裂し、網状にしたりさらに完全に繊維状にしたものを指し、その単

糸幅は好ましくは0.03〜0.2mm、より好ましくは0.03〜0.11mm、最も好ましくは0.03〜0.07mmの範囲にある。第2図はその一例を示すもので、高融点合成樹脂層1を中間層として、その外側に低融点合成樹脂層2が位置している。

テープ状積層体および解線糸の製造に用いられるフィルム状積層体の好ましい例としては、高融点合成樹脂層/低融点合成樹脂層(以下、高/低と略称)、低/高/低の3層積層体および低/高/低/高/低の5層積層体が挙げられる。

次に、基体としての複合繊維体としては、高融点合成樹脂成分と低融点合成樹脂成分とからなるサイド・バイ・サイド型複合繊維を延伸したもの、および低融点合成樹脂の鞘と高融点合成樹脂の芯とからなるシス・コア型複合繊維を延伸したものが用いられる。複合繊維体の線度は単糸で10〜60デニールであることが好ましい。

テープ状積層体、解線糸および複合繊維体における層数は特に制限されないが、高融点合成樹脂が内層を構成し低融点合成樹脂が外層を構成する

リエチレンおよび直鎖状低密度ポリエチレンのグラフト変性物が好ましく、グラフト率は0.3〜0.36重量%が好ましい)；エチレン-無水マレイン酸-メチルメタクリレート三元共重合体(ET樹脂)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA樹脂)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA樹脂)のようなエチレン-アクリレートもしくはメタクリレート共重合体；ならびにエチレン-メタクリル酸共重合体をナトリウム、亜鉛等の金属で部分的に中和した熱可塑性樹脂(すなわち、アイオノマー樹脂)があげられる。

これら低融点合成樹脂のうち、特にカルボニル基またはカルボキシル基を有する低融点熱可塑性樹脂の使用が好ましい。このような低融点熱可塑性樹脂を使用すれば、後述する水溶性樹脂を架橋処理する際に、架橋剤が水溶性樹脂と反応すると共に、低融点合成樹脂中の上記官能基とも反応して、水溶性樹脂の架橋処理物と低融点合成樹脂の結合をより一層強固にし、架橋処理物の脱落を防止する。

ものが好ましい。高融点合成樹脂と低融点合成樹脂の融点の差は大きいほど好ましく、一般には10℃以上であることが好ましい。但し、融点が鋭敏に現われる合成樹脂では融点の差は僅かであってもよい。

一般に、高融点合成樹脂は結晶性ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン6およびナイロン66等の熱可塑性合成樹脂から選ばれる。

また、低融点合成樹脂としては、使用する高融点合成樹脂と良好な接合性を示す低融点熱可塑性樹脂が用いられる。その例としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのようなポリオレフィン；エチレン-酢酸ビニル共重合体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性した低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン(EB樹脂、特に、高密度ポ

高融点合成樹脂と低融点合成樹脂との好ましい組合せの具体例は次のとおりである。

結晶性ポリプロピレンと酸グラフト変性直鎖状低密度ポリエチレンとの組合せ、結晶性ポリプロピレンと酸グラフト変性高密度ポリエチレンとの組合せ、結晶性ポリプロピレンとエチレン-無水マレイン酸-メチルメタクリレート三元共重合体の組合せ、および結晶性ポリプロピレンとアイオノマー樹脂との組合せ。

本発明においては、まずテープ状積層体もしくはその解線糸または複合繊維体の表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に、水溶性樹脂粉末を融着させる。

低融点合成樹脂層に水溶性樹脂粉末を融着せしめるには、たとえばテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱し、加熱されたテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体に水溶性樹脂粉末を接触せしめて、該水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着させる方法；テ

テープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱し、加熱されたテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体に帯電コーティング機を用いて水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層に融着する方法；
 テープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体に帯電コーティング機を用いて水溶性樹脂粉末を付着させた後、該テープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体を表面に露出せる低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱し、水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着させる方法；等があげられる。

本発明に用いられる水溶性樹脂粉末とは、カルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩等を有する水溶性高分子の粉末であり、具体例としてはポリアクリル酸およびその共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド部分加水分解物、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミドプロパンスルホン酸およびその共重合体等が挙げられる。水溶性樹脂粉末の平均粒径は、テープ状積

加熱されるが、他の構成成分である高融点合成樹脂の方は加熱によっても大きな変化を受けないので、テープ状積層体、解線糸もしくは複合繊維体は延伸による配向状態を失なうことなく良好な引張強度をそのまま維持する。

テープ状積層体、解線糸もしくは複合繊維体に融着した水溶性樹脂は、次の段階として主に架橋剤と起泡剤と水からなる水溶液の泡と接触させることによって、架橋処理される。

本発明に用いられる架橋剤は、前記水溶性樹脂中のカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩と反応し得るような官能基を2個以上有するものであり、且つ水溶性を有するものであれば何んでも使用できる。

このような架橋剤の代表例としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールソグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールソグリシジルエー

テル、解線糸、複合繊維体の外表面に露出している低融点合成樹脂層をできるだけ稠密に被覆しようとする小さいほど好ましい。一般にその平均粒径は10～500μで、好ましくは10～300μ、より好ましくは10～50μである。もし、平均粒径が500μを超えると、水溶性樹脂が稠密な被覆を形成せず、また得られる吸水性複合体の表面も肌が悪くなる。

また、平均粒径が10μ未満の水溶性樹脂では、製造および取扱いが困難で、価格も高い。

水溶性樹脂の付着量または融着量は、未付着のテープ状積層体、解線糸もしくは複合繊維体の重量に対して10～60重量%であることが好ましい。その付着量または融着量が10重量%未満の場合は、十分な吸水性が得られず、また60重量%を超えた場合は、表面肌が悪いばかりではなく、振ると水溶性樹脂が脱落するという問題がある。

前述した如く、水溶性樹脂粉末を付着または融着せしめるに際し、テープ状積層体、解線糸もしくは複合繊維体は低融点合成樹脂の融点近傍まで

テルなどのような多官能エポキシ化合物が挙げられる。

また、起泡剤としては水溶性を示すものが用いられる。その代表例としては、脂肪族アルキルサルフェート、アルキルアリアルスルホネートなどのアニオン系界面活性剤、ポリプロピレングリコールまたはプロピレングリコールの低級アルキル（炭素1～4）またはフェニルエーテル、アルキルフェノール系、一級または二級長鎖アルコールサルフェート、セルローズエーテル、アルコールエーテル、脂肪族ジエタノールアミド系、などのノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

上記架橋剤と起泡剤は水溶性樹脂中のカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩との反応を容易にし、かつ架橋密度を均一にするために、後述するように水溶液として用いられ、好ましくは希釈水溶液として用いられる。水溶液中の水と架橋剤と起泡剤の割合は、一般には水100重量部に対して架橋剤が0.005～2重量部、起泡剤が0.1～5重量部が好ましい。

上に述べた起泡剤、架橋剤は水溶液として用いられ、さらにこれら泡を形成することが必要である。架橋剤の使用量は、前記融着した水溶性樹脂の重量に対して0.01～2重量%であることが好ましい。その使用量が0.01重量%未満では水溶性樹脂の架橋度が低く、十分な吸水性能が得られずに水に溶解してしまい、また使用量が2重量%より多い場合は、架橋度が高すぎて吸水能力が不十分となる。

また、起泡剤の使用量は前記融着した水溶性樹脂の重量に対して0.25～2重量%であることが好ましい。その使用量が0.25重量%未満では発泡が不安定となり、架橋密度が不均一となる。また使用量が2重量%を超えた場合は発泡しすぎて、水溶性樹脂に対する架橋剤の添加量が減少し、架橋度が低くなって、十分な吸水性能が得られず、水に溶解してしまい、

なお、起泡剤、架橋剤の2成分からなる水溶液の泡では、前記融着水溶性樹脂と接触させたときに得られる吸水性複合体が硬くなる場合もあるの

くれる後者のクローズドシステムが泡の安定性の点から好ましい。とくにFFT法は前記水溶液に空気を吹き込みつつ発泡機で高速撹拌する方法であるので好ましい。なお、その発泡倍率を決めるものは起泡剤の濃度も関係するが、主に水溶液の量と吹き込む空気量である。

前記水溶液から得られる泡の発泡倍率は、テープ状積層体、解線糸、複合繊維体の種類や搬送速度が異なるため、一概には決められないが、一般的には5～18倍、好ましくは8～13倍が適当である。その理由は、発泡倍率が5倍未満では水分が多くなるために乾燥に長時間を要するばかりではなく、架橋度が高くなって吸水倍率が低くなる。また、発泡倍率が18倍を超えると架橋剤の濃度が薄くなって、架橋度が低くなるので好ましくないためである。水溶性樹脂が融着したテープ状積層体、解線糸または複合繊維体は前記泡と接触させたのち、乾燥処理される。

上記水溶性樹脂は前記泡と接触すると、泡中の架橋剤の官能基が水溶性樹脂中のカルボキシル基、

で、必要に応じてたとえばグリセリンに代表される軟化剤を少量上記水溶液に添加してもよい。その軟化剤の添加量は前記融着水溶性樹脂の重量に対して0.01～2重量%の範囲が好ましい。

本発明では前記起泡剤、架橋剤、水とを必須成分とする水溶液から泡を形成し、これを前記融着水溶性樹脂に接触させて、架橋処理する。

上記水溶液を用いず、その泡を用いる理由は、水溶液では後段における乾燥工程において乾燥温度を高温にせねばならず、コスト的にも不利であるのに対し、泡の場合は低温乾燥が可能であり、コストの削減ができるばかりでなく、解線糸等の形状変化を少なく抑え、風合を保持できる利点があるからである。

前記水溶液から泡をつくる方法としては、水平バダー法、ナイフコーティング法、ドクターロール法、キャスター法、モンフォート法、ミッター法などのオープンシステム、FFT法、ロータリースクリーン法、プリントニフ法などのクローズドシステムがあるが、外気に触れることなく泡がつ

スルホン酸基またはそれらの塩と反応し、テープ状積層体、解線糸または複合繊維体上に水溶性樹脂の架橋処理物が形成され、この反応は乾燥処理によって一層促進される。

この際、低融点合成樹脂としてカルボニル基またはカルボキシル基を有するものを使用した場合は、それらの基と、架橋剤中の官能基との反応が同時に起る。

第3図は架橋処理物が融着した解線糸の一例を示すもので、低融点合成樹脂層2の表面に架橋処理物3が付着している。

なお、乾燥処理の温度は、用いるテープ状積層体、解線糸または複合繊維体の種類、水溶性樹脂の種類およびその付着量、発泡倍率、架橋剤の添加量等によって異なるが、得られる吸水性複合体の特性値等を考慮すると、一般には120℃未満でよい。また乾燥時間も温度等により一概には決められないが、水分の付着量が少ないことから一般には1～10分、好ましくは2～6分程度で充分である。なお、乾燥処理としては連続的に乾燥

130℃の加熱装置11に送った。この操作によってER樹脂層の表面は溶融状態となり、ポリアクリル酸ソーダ粉末はより強固にER樹脂層表面に融着する。

次に、ポリアクリル酸ソーダ粉末が融着した解線糸4'は泡加工機(ガストン・カウンティ社製FFT機)12に送った。この泡加工機12は、架橋剤と起泡剤と軟化剤と水との混合水溶液13を送液ポンプ14を介して発泡機15に送るとともに、コンプレッサー16を介して空気を発泡機15に送る仕組みになっており、泡17はホース18を通じて発泡機15からラップ状器具19上に出てくる。

上記混合水溶液は水100重量部、エチレンジリコールジグリシジルエーテル(架橋剤、ディナコールEX-313)0.01重量部、起泡剤(ノニオン系界面活性剤、メイフォーマF210、明成化学社製)0.5重量部、グリセリン0.1重量部を混合して調製した。また、泡加工機12の操作条件は、発泡機15の回転数900rpm、送液量75

g/分、空気量10ℓ/分、発泡倍率11.6倍とした。

泡加工機12によってER樹脂層上のポリアクリル酸ソーダ粉末は泡17と接触し、架橋処理が始まる。この状態にある解線糸4'''は続いて温度120℃の乾燥器20に送り、ガイドロール21でジグザグに解線糸4'''を誘導して、乾燥器内の通過時間3分間で乾燥させ、最後にこれをワイン22に巻き取った。

得られた吸水性複合体の特性を表1に示す。

実施例 2

実施例1で得られた三層インフレーションフィルム(ER樹脂層20μ/PP層10μ/ER樹脂層20μ)をスリットとして幅40mmのテープとし、このテープを延伸ロール温度103℃で縦方向に5倍延伸して3012デニールのテープを得た。このテープをスリットロールで割裂幅0.07mmに解線した。解線糸は3012デニールであった。次にこの解線糸をクリンパ機(大阪機工製OKKターボDCクリンパ)にかけて、速度12m/分、圧力0.4kg/cmの条件で稼働し、

解線糸山数13山/インチのクリンパ解線糸を得た。この解線糸を実施例1と同様にして帯電コーティング機5に送り、そのER樹脂層の表面にポリアクリル酸ソーダ粉末を付着せしめ(付着量40重量%)、以後実施例1と同様にして泡加工、乾燥を行なった。得られた吸水性複合体は風合の非常に優れたものであり、その特性値は表1に示すところである。

実施例 3

泡加工機12の空気量を0.8ℓ/分、送液量150g/分、発泡倍率8倍としたこと、および最終工程の乾燥時間を5分としたことを除いて実施例1と同様にして吸水性複合体を得た。その特性値は表1に示す。

比較例 1

泡加工機を用いず、未発泡状態の混合水溶液にアクリル酸ソーダが融着している解線糸をドラフ付けして、前記融着しているポリアクリル酸ソーダを架橋処理したこと、および乾燥を120℃で60分間行なった以外は、実施例1と同様にして

吸水性複合体を得た。その結果を表1に示す。

なお、上記において乾燥を120℃で3分間行なったところ、得られた吸水性複合体には水分が残存しており、その表面はベトついていた。

する方式以外にパッチ式に乾燥する方法も採用できる。

以上の諸工程を経て得られる吸水性複合体はたとえば不織布の製造に供される。

まず、架橋処理物が融着したテープ状積層体からはスプリットロール等により解線糸が製造される。この架橋処理物の融着した解線糸、複合繊維体は、コーミングロール等により短繊維化し、この短繊維をスクリーンネット上にバキュームにより吸引沈着させてウェブとなし、このウェブを熱ロール等に通して熱圧着させると、シート状の不織布が得られる。

この不織布は高い吸水性能と弾力性を有し、農園芸用保水シート、土木および諸工業用の脱水材、衛生材その他の用途に好適である。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、得られた吸水性複合体の吸水倍率の測定は、1gの吸水性複合体を150mlの蒸留水に5

分間浸漬し、その後2mm目の金網とJKワイヤー150-S(テッシュ)の上に注ぎ、10分間水切りを行ない、流れ出た水の量を求め下式より計算した。

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{最初の水量(cc)} - \text{流れ出た水量(cc)}}{\text{サンプルの重量(g)}}$$

実施例 1

下記組成、処法により、三層インフレーションフィルムを製膜後、このフィルムを下記に示すごとく、スリットし、熱ロールで延伸後、スプリットロールで割裂して解線糸を得た。

最 外 層

スクリーン径	40mmφ
シリンダー温度	C ₁ : 170℃
	C ₂ : 190℃
	C ₃ : 200℃

L-LDPE(直鎖状低密度ポリエチレン、密度0.920g/cm³、MFR 3.0g/10分、融点120℃)ベースER樹脂(無水マレイン酸グラフト率0.35重量%、融点122℃)を溶融押出。

せしめた。

すなわち、解線糸4をまず帯電コーティング機(静電粉体塗装機、日本ランズバーグ機製、721APユニット)5に送った。この帯電コーティング機5はフーテング槽6と水溶性樹脂粉末7を均一に噴射するコーティングガン8と、水溶性樹脂粉末7の貯槽9から構成され、この実施例では水溶性樹脂粉末7として、平均粒径50μ程度のポリアクリル酸ソーダ粉末を用いた。

この帯電コーティング機5をガン発生電圧70kV、空気量10Nm³/時の条件で稼動し、コーティングガン8から解線糸4にポリアクリル酸ソーダ粉末を噴射せしめ、付着させた。その付着量は、解線糸の重量に対し45重量%であった。なお、解線糸4の走行速度は3m/分であった。この操作で、解線糸4のER樹脂層の表面はポリアクリル酸ソーダ粉末が付着した状態となる(粉末自体が帯電されているため)。

上記ポリアクリル酸ソーダ粉末が付着した解線糸4'は続いてロール10を介して加熱空気温度が

中 間 層

スクリーン径	65mmφ
シリンダー温度	C ₁ : 180℃
	C ₂ : 200℃
	C ₃ : 210℃

PP(結晶性ポリプロピレン、密度0.90g/cm³、MFR 3.0g/10分、融点160℃)を溶融押出。

最 内 層

スクリーン径	40mmφ
--------	-------

他条件は最外層に同じ。

アイリップを1.2mm、引取速度31.5m/分、で厚さがER樹脂層(20μ)/PP層(10μ)/ER樹脂層(20μ)の三層インフレーションフィルムを引取後、フィルムをテープ幅40mmにスリットし、延伸ロール温度103℃、延伸倍率5倍で縦方向に延伸後、(3012デニール)スプリットロールで割裂幅0.07mmに解線した。解線糸は3012デニールであった。

得られた解線糸を第1図に示す装置を用いて水溶性樹脂粉末を付着させ、次いでこれを架橋処理

表 1

項目 実施例	クリン ブ掛け	帯電コーティング		加熱 装置 温度 (℃)	PAS* 融着量 (重量%)	水 溶 液 (部)				泡 加 工 機				乾燥器 (℃/時間)	吸水性 複合体 繊維 (デニール)	吸水 倍率 (倍)
		ガン発生 電圧 (kV)	空気量 (Nm ³ /時)			起泡剤 **	架橋剤 EGDGE ***	軟化剤 グリセ リン	水	送液量 (ℓ/分)	空気量 (ℓ/分)	発泡機 回転数 (rpm)	発泡 倍率 (倍)			
1	無	70	10	130	45	0.5	0.01	0.1	100	75	1.0	900	11.5	120/3分	4585	55
2	有	70	10	130	40	0.5	0.01	0.1	100	75	1.0	900	11.6	120/3分	4428	50
3	無	70	10	130	45	0.5	0.01	0.1	100	150	0.8	900	8	120/5分	4804	60
比較例 1	無	70	10	130	45	0.5	0.01	0.1	100	-	-	-	-	120/60分	4276	30

* ポリアクリル酸ソーダ付着量

*** エチレングリコールジグリシジルエーテル添加量

** ノニオン系界面活性剤添加量

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明の製造方法によってつくられた吸水性複合体は従来のものより吸水性能に優れ、引張強度も有するばかりか、取扱も製造も容易であり、しかも製造時には水溶性樹脂の無駄も少ない。そして水溶性樹脂の架橋処理には架橋剤の含有された水溶液の泡を使用するので、乾燥も短時間の低温乾燥が可能であり、コストの低減を図ることができる。

したがって、本発明による吸水性複合体は伝導ケーブル用防水被覆材をはじめ、農園芸用保水シート、土木建築用の各種止水材、諸工業用脱水材、衛生材その他の素材として有用なものである。

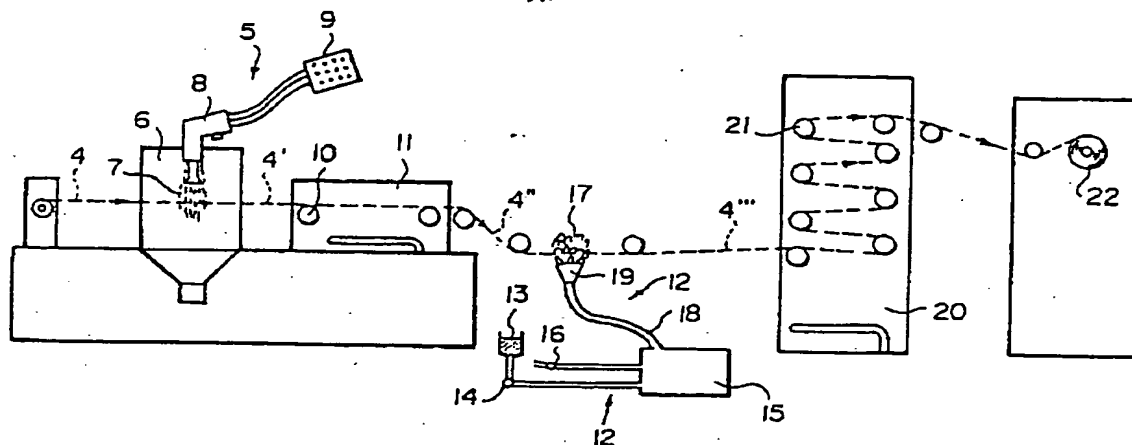
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例で採用されるフローチャート、第2図は複合繊維糸の一例を示す横断面図、第3図は本発明によって得られる複合繊維糸の一例を示す横断面図である。

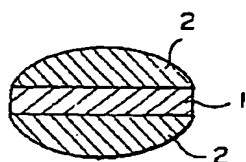
1…高融点合成樹脂層、2…低融点合成樹脂層、3…架橋処理物、4…繊維糸、5…帯電コーティング

6…水溶性樹脂粉末、11…加熱装置、12…泡加工機、13…混合水溶液、15…発泡機、20…乾燥器。

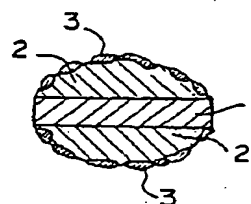
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 4

B 32 B 27/08
27/12
D 06 M 15/55
21/04
H 01 B 7/28
// C 09 K 3/12
3/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6762-4F
6762-4F
7438-4L
8521-4L
E-7364-5E
6926-4H
6958-4H